

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018871

International filing date: 10 December 2004 (10.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-415117
Filing date: 12 December 2003 (12.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

10.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 1 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 1 5 1 1 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 1 5 1 1 7]

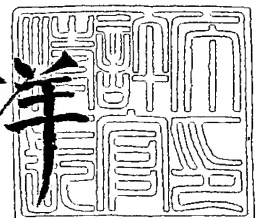
出 願 人 株式会社日本触媒
Applicant(s):



2 0 0 5 年 1 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 K0009553
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F 8/00
A61F 13/15

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内
【氏名】 和田 克之

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内
【氏名】 長澤 誠

【特許出願人】
【識別番号】 000004628
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号
【氏名又は名称】 株式会社日本触媒
【代表者】 柳田 浩

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 008291
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

不飽和単量体成分を重合して得られる架橋構造を有する吸水性樹脂を主成分とする吸水剤であって、

該吸水剤は表面処理が施されており、

且つ、該吸水剤は、

(1) 保温指標が 0～3.0、

(2) 0.90 重量%塩化ナトリウム水溶液に対する無加圧下吸収倍率 (30 分値) が 34 g/g 以下、

(3) 0.90 重量%塩化ナトリウム水溶液に対する 2.0 kPa での加圧下吸収倍率 (60 分値) が 30 g/g 未満、

(4) 0.69 重量%塩化ナトリウム水溶液の流れ誘導性 (SFC) 値が $20 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ 未満、

の (1)～(4) の全ての要件を満たす吸水剤。

【請求項 2】

前記吸水剤が粒子であり、かつ 600～300 μm が 60 重量%以上、150 μm 未満が 3 重量%以下であり、粒度分布の対数標準偏差 (σ) が 0.250～0.400 を満たす、請求項 1 に記載の吸水剤。

【請求項 3】

さらに、水不溶性無機微粒子を添加させてなる、請求項 1 又は 2 に記載の吸水剤。

【請求項 4】

請求項 1～3 の何れかに記載の吸水剤と親水性繊維とを含んで成形された、衛生材料用の吸収体。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の吸収体、液透過性を有する表面シート、液不透過性を有する背面シートを備えた、吸収性物品。

【請求項 6】

不飽和単量体成分を重合して得られる架橋構造を有する吸水性樹脂の製造方法であって、酸基含有不飽和単量体を主成分とする単量体成分を重合して吸水性樹脂を得る重合工程、該吸水性樹脂を表面処理する工程とを含み、

前記吸水性樹脂が粒子であり、且つ、該吸水性樹脂は、

(1) 600～300 μm が 60 重量%以上、150 μm 未満が 3 重量%以下、

(2) 粒度分布の対数標準偏差 (σ) が 0.250～0.400

の各特定粒度を満たし、

各特定粒度を満たした、該吸水性樹脂を表面処理することで、

0.90 重量%塩化ナトリウム水溶液に対する無加圧下吸収倍率 (30 分値) が 34 g/g 以下、

0.90 重量%塩化ナトリウム水溶液に対する 2.0 kPa での加圧下吸収倍率 (60 分値) が 30 g/g 未満、

を満たす吸水剤の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】吸水剤およびその製造方法、並びに、それらを用いた吸収体、吸収性物品

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、例えば、紙おむつ（使い捨ておむつ）や生理用ナプキン、いわゆる失禁パッド等の衛生材料に好適に用いられる吸水性樹脂に関する。更に詳しくは、架橋した吸水性樹脂の、保温指標が3.0以下であり、0.90重量%塩化ナトリウム水溶液に対する無加圧下吸収倍率が34 g/g以下、0.90重量%塩化ナトリウム水溶液に対する2.0 kPaでの加圧下吸収倍率が30 g/g未満、粒子径の600~300 μm が60重量%以上、150 μm 未満が3重量%以下、かつ粒度分布の対数標準偏差（ σ ）が0.250~0.400であり、更には、 $20 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ 未満の0.69重量%塩化ナトリウム水溶液の流れ誘導性（Saline Flow Conductivity: SFC）値を有する吸水剤、その製造方法及び使用に関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

吸水性樹脂は、体液（尿や血液など）等を吸収させる吸水剤として、紙おむつ、生理用ナプキン、失禁パット等の衛生材料の主要な構成材料として広く利用されている。近年、高齢化に伴う大人用の紙おむつの需要増大などにより、消臭機能など付加価値を有する吸水性樹脂の開発がなされている。また、着け心地の良いおむつの開発も行われており、体型へのフィット性向上、漏れの防止等がなされている。これらのほとんどは、吸収体の構造改良によるところが大きい、吸水性樹脂の性能によるところもある。例えば、戻り量や拡散吸収量の改善が該当する。このような点における改良として、吸収倍率の向上や、加圧下吸収倍率の向上、ゲル強度の向上、吸収速度の向上などが挙げられる。

【0 0 0 3】

特許文献1（US-A-5147343号）は、多孔質の繊維マトリクス並びに繊維マトリクスの細孔中に分散された超吸収性ポリマーの量からなる吸収性組成物を開示している。超吸収性ポリマーは少なくとも27mlの0.9重量%濃度の塩化ナトリウム溶液を21000ダイン/ cm^2 の圧力付加下に吸収することができる。吸収性組成物中の超吸収性ポリマーの量は有利には10~60重量%である。

特許文献2（US-A-5149335号）は、60~100重量%の超吸収性ポリマーからなる吸収性構造を記載している。超吸収性ポリマーは、60秒未満の自由膨潤速度（Free-Swell Rate）及び、少なくとも15 g/gの5分間AUL（負荷下の吸収）に特徴付けられる。

特許文献3（EP-A-0532002号）は、多孔質繊維マトリクス及び少なくとも30重量%の超吸収性ポリマーからなる吸収性組成物を開示しており、該超吸収性ポリマーは0.60mm未満の負荷時変形及び10cm以上の吸い上げ指数（Wicking Index）を有する。

特許文献4（EP-A-0615736号）は、少なくとも100の加圧吸収力指数（Pressure Absorbency Index）及び13重量%未満の抽出可能な含量（0.9重量%濃度の塩化ナトリウム水溶液中で16時間の抽出）を有する、30~100重量%の超吸収性ポリマーからなる吸収性組成物に関する。

特許文献5（EP-A-0761191号）は、繊維マトリクス及び700以上の吸い上げパラメータを有する、少なくとも30重量%の超吸収性ポリマーからなる吸収性組成物を記載している。

特許文献6（US-6297335B1号）は、それぞれ100未満の加圧吸収力指数及び1922.8Paの圧力下に少なくとも12 g/gの垂直吸収（Vertical Absorption）を有することに特徴付けられる。

特許文献7（US-5599335号）は、0.69重量%塩化ナトリウム水溶液の流れ誘導性（SFC）値が少なくとも約 $30 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ 、0.7 psiの加

圧下性能 (PUP) 容量値が少なくとも 23 g/g を有することに特徴付けられる。

【0004】

おむつ等の吸収体を装着した際の快適性の条件として、排尿等による体液を素早く吸収することは言うまでもない。従来報告されている上記の方法においては、吸水性樹脂またはおむつ等の吸収体の吸水性能を重視している。しかし、それだけではおむつ等の吸収体を装着した際に十分な快適性は得られていない。その要因を探索したところ、おむつ等の吸収体が排尿等による体液を吸収した後に起こる、吸収体の「温度低下」、即ち、装着した人が「冷たく感じる」ことが、著しく快適性を低下させていることが判明した。これまでの吸収体では、吸収体の温度低下を防ぐもの、即ち、保温性を考慮したものではなく、実使用において発揮させる保温性としては満足できるレベルには到達していなかった。

また、高い保温性を発揮させるために吸収性能を犠牲にしたのでは、体液 (尿や血液など) 等を吸収させるという吸水性樹脂本来の目的が達成できない。したがって、高い保温性を発揮させるとともに吸収性能をも十分に満足できるレベルとすることが重要である。

【0005】

【特許文献1】 米国特許 5 1 4 7 3 4 3 A 号公報

【特許文献2】 米国特許 5 1 4 9 3 3 5 A 号公報

【特許文献3】 欧州特許 0 5 3 2 0 0 2 A 号公報

【特許文献4】 欧州特許 0 6 1 5 7 3 6 A 号公報

【特許文献5】 欧州特許 0 7 6 1 1 9 1 A 号公報

【特許文献6】 米国特許 6 2 9 7 3 3 5 B 1 号公報

【特許文献7】 米国特許 5 5 9 9 3 3 5 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記のように、吸水性樹脂の吸収性能の改良が多数されている。

おむつ等の吸収体を装着した際、排尿等による体液を素早く吸収することは、心地よい吸収体の条件であることは言うまでもない。しかし、多くの吸収体の場合、体液を吸収後、経時的にその吸収体の温度は下がる (室温に近づく) 為、その冷感心地よいものとはいえない。即ち、吸収体が体液を吸収した後も、体温に近い温度をより長く維持することで、吸収体を装着している本人の負担、即ち不快感が和らぐと考える。

したがって、本発明が解決しようとする課題は、優れた保温性を有するとともに吸収性能にも優れた吸水剤、吸収体、吸収性物品、および吸水性樹脂の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題である保温性に優れ、かつ吸収性能にも優れたおむつ等吸収体の開発を行う上で、吸収体の性能に多大な影響を与える吸水性樹脂に着目した。

検討を進めていくなかで、おむつの保温性を高める為には、吸水性樹脂の特定の性能を向上させることで達成できることが判り、本発明に至った。

実使用でのおむつ等吸収体の不快感要素として、液の戻りによるベタツキ感や吸液後の冷たいゲル感が挙げられる。従来、ベタツキ感の低減が図られているが、本発明によると、ベタツキ感を無くすだけでなく、冷たいゲル感をも低減させることができる。

【0008】

特定の性能とは、本発明において吸水性樹脂の保温指標と呼ばれるもので、全く新しい吸水性樹脂のパラメータである。保温指標の算出方法、実験方法の詳細は実施例に記載しているが、保温指標とは、吸水性樹脂に液を投入後、5分～10分までの単位時間あたりに変化する、吸水性樹脂表面の温度変化量を表す。即ち、保温指標は、その値が低いほど、吸水性樹脂表面の温度変化量は少ないということであり、保温性が高いことになる。

また、本発明の保温指標を満たした吸水性樹脂を得る為には、吸水性樹脂の無加圧下吸収倍率、加圧下吸収倍率、粒子径を特定の範囲に制御し製造することで、本発明の保温指標

を満たすことを初めて見出した。

具体的には、吸水性樹脂の 0.90 重量%塩化ナトリウム水溶液に対する無加圧下吸収倍率が 34 g/g 以下、0.90 重量%塩化ナトリウム水溶液に対する 2.0 kPa での加圧下吸収倍率が 30 g/g 未満、粒子径の $600 \sim 300 \mu\text{m}$ が 60 重量%以上であり、 $150 \mu\text{m}$ 未満が 3 重量%以下であること、粒度分布の対数標準偏差 (σ) が $0.250 \sim 0.400$ を満たしていること、さらには、0.69 重量%塩化ナトリウム水溶液の流れ誘導性 (SFC) 値が $20 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ 未満であることによって、保温指標を 3.0 以下にすることができ、優れた吸収性能を有しながら、高い保温性を有した吸収体、即ち、体液 (尿や血液など) を吸収した後のおむつ等吸収体の冷感を和らげることが判明した。

【0009】

即ち、本発明にかかる吸水剤は、不飽和単量体成分を重合して得られる架橋構造を有する吸水性樹脂を主成分とし、前記吸水剤は表面処理が施されており、かつ前記吸水剤は、必要により前記吸水剤に水不溶性無機微粒子を添加することができ、保温指標が 3.0 以下であり、0.90 重量%塩化ナトリウム水溶液に対する無加圧下吸収倍率が 34 g/g 以下、0.90 重量%塩化ナトリウム水溶液に対する 2.0 kPa での加圧下吸収倍率が 30 g/g 未満、粒子径の $600 \sim 300 \mu\text{m}$ が 60 重量%以上、 $150 \mu\text{m}$ 未満が 3 重量%以下、粒度分布の対数標準偏差 (σ) が $0.250 \sim 0.400$ を満たし、かつ 0.69 重量%塩化ナトリウム水溶液の流れ誘導性 (SFC) 値が $20 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ 未満であることを特徴とする。

本発明にかかる吸収体は、本発明の吸水剤と親水性繊維とを含む。

本発明にかかる吸収性物品は、本発明の吸収体、液透過性を有する表面シート、液不透過性を有する背面シートを備える。

本発明にかかる吸水剤の製造方法は、不飽和単量体成分を重合して得られる架橋構造を有する吸水性樹脂を主成分とする吸水剤の製造方法であって、酸基含有不飽和単量体を主成分とする単量体成分を重合して吸水性樹脂を得る重合工程と、前記吸水性樹脂を表面処理する工程、および必要により無機微粒子を添加する工程とを含み、前記工程を経て得られた吸水剤の保温指標が 3.0 以下であり、0.90 重量%塩化ナトリウム水溶液に対する無加圧下吸収倍率が 34 g/g 以下、0.90 重量%塩化ナトリウム水溶液に対する 2.0 kPa での加圧下吸収倍率が 30 g/g 未満、粒子径の $600 \sim 300 \mu\text{m}$ が 60 重量%以上、 $150 \mu\text{m}$ 未満が 3 重量%以下、粒度分布の対数標準偏差 (σ) が $0.250 \sim 0.400$ を満たし、かつ 0.69 重量%塩化ナトリウム水溶液の流れ誘導性 (SFC) 値が $20 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ 未満であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、おむつなどの吸収体を構成する吸水剤が、尿など体液を吸収し膨潤後、これまでの吸収体よりも保温性を高め、排尿後の冷感を低下させるとともに、吸収性能にも優れた吸水剤、吸収体、吸収性物品、および吸水剤の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

〔吸水性樹脂の製造方法〕

本発明の吸水性樹脂とは、従来から知られている吸水性樹脂のことであり、例えばイオン交換水中において 50 倍から 1000 倍という多量の水を吸収し、アニオン性、ノニオン性、またはカチオン性の水不溶性ヒドロゲルを形成する従来公知の架橋重合体のことである。

また、上記吸水性樹脂としては、水膨潤性水不溶性であることが必須であり、該吸水性樹脂中の未架橋の水可溶性成分 (水溶性高分子) が、好ましくは 0~30 重量%以下、より好ましくは 0~25 重量%以下、さらに好ましくは 0~20 重量%以下、特に好ましくは 0~15 重量%以下のものが用いられる。

これらは、一般に単量体溶液の状態では重合され、必要に応じて該重合体を乾燥し、乾燥の前および／または後で通常粉碎して得られたものである。このような吸水性樹脂としては、ポリアクリル酸部分中和物重合体、デンプン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、デンプン-アクリル酸グラフト重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物、またはこれらの架橋体、カルボキシル基含有架橋ポリビニルアルコール変性物、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体等の１種または２種以上を挙げることができる。

これらの吸水性樹脂は、１種または混合物でも用いられるが、中でも酸基含有の吸水性樹脂、さらには、カルボキシル基含有の吸水性樹脂の１種またはその混合物が好ましく、典型的にはアクリル酸及び／又はその塩（中和物）を主成分とする単量体を重合・架橋することにより得られる重合体が主成分とされる。

上記アクリル酸塩としては、アクリル酸のナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩及びアミン塩等を例示することができる。上記吸水性樹脂は、その構成単位としてアクリル酸 0～50 モル% およびアクリル酸塩 100～50 モル%（但し、両者の合計量は 100 モル% とする）の範囲にあるものが好ましく、アクリル酸 10～40 モル% およびアクリル酸塩 90～60 モル%（但し、両者の合計量は 100 モル% とする）の範囲にあるものがより好ましい。なお、この酸と塩とのモル比を中和率と呼ぶ。上記塩を形成させるための吸水性樹脂の中和は重合前に単量体の状態で行っても良いし、あるいは重合途中や重合後に重合体の状態で行っても良いし、それらを併用してもよい。

一般に、未中和ないし低中和の単量体を重合し重合体の状態で中和を行う場合（酸型重合法）には高吸収倍率で低可溶分の吸水性樹脂が得られる傾向にはあるが、吸水性樹脂の個々の粒子の均一な中和にはかなりの労力、設備と時間を要する（特開平 10-10173 号報：欧州特許 882502 号公報）を、中和重合が好ましい。

【0012】

本発明で用いる吸水性樹脂を得るための単量体は、必要に応じて上記アクリル酸（塩）以外の単量体を含有していてもよい。アクリル酸（塩）以外の単量体としては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、メタクリル酸、マレイン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルエタンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルプロパンスルホン酸等のアニオン性不飽和単量体及びその塩；アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-n-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-アクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジン、N-ビニルアセトアミド等のノニオン性の親水基含有不飽和単量体；N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、及びこれらの四級塩等のカチオン性不飽和単量体等が挙げられる。これら単量体は、単独で用いてもよく、適宜２種類以上を混合して用いてもよい。

【0013】

本発明において、アクリル酸（塩）以外の単量体を用いる場合には、該アクリル酸（塩）以外の単量体は、主成分として用いるアクリル酸及びその塩との合計量に対して、好ましくは 0～30 モル% 以下、より好ましくは 0～10 モル% 以下の割合である。上記アクリル酸（塩）以外の単量体を上記の割合で用いることにより、最終的に得られる吸水性樹脂（または吸水剤）の吸収特性がより一層向上すると共に、吸水性樹脂（または吸水剤）をより一層安価に得ることができる。

本発明に用いられる吸水性樹脂を得るために上述の単量体を重合するに際しては、バルク

重合や沈殿重合を行うことが可能であるが、性能面や重合の制御の容易さ、さらに膨潤ゲルの吸収特性の観点から、上記単量体を水溶液とすることによる水溶液重合や逆相懸濁重合を行うことが好ましい。

尚、上記単量体を水溶液とする場合の該水溶液（以下、単量体水溶液と称する）中の単量体の濃度は、水溶液の温度や単量体によって決まり、特に限定されるものではないが、10～70重量%の範囲内が好ましく、20～60重量%の範囲内がさらに好ましい。また、上記水溶液重合を行う際には、水以外の溶媒を必要に応じて併用してもよく、併用して用いられる溶媒の種類は、特に限定されるものではない。

逆相懸濁重合とは、単量体水溶液を疎水性有機溶媒に懸濁させる重合法であり、例えば、米国特許4093776号、同4367323号、同4446261号、同4683274号、同5244735号などの米国特許に記載されている。水溶液重合とは分散溶媒を用いずに単量体水溶液を重合する方法であり、例えば、米国特許4625001号、同4873299号、同4286082号、同4973632号、同4985518号、同5124416号、同5250640号、同5264495号、同5145906号、同5380808号などの米国特許や、欧州特許0811636号、同0955086号、同0922717号などの欧州特許に記載されている。これら重合法に例示の単量体成分や開始剤などを本発明に適用することもできる。

水溶液重合の方法としては、双腕型ニーダー中で単量体水溶液を、得られる含水ゲルを碎きながら重合したり、所定の容器中や駆動するベルト上に単量体水溶液を供給し、重合して得られたゲルをミートチョッパー等で粉碎する方法等が挙げられる。

【0014】

上記の重合を開始させる際には、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、 α -ブチルハイドロパーオキサイド、過酸化水素、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のラジカル重合開始剤や、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等の光重合開始剤を用いることができる。

さらに、これら重合開始剤の分解を促進する還元剤を併用し、両者を組み合わせることによりレドックス系開始剤とすることもできる。上記の還元剤としては、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の(重)亜硫酸(塩)、L-アスコルビン酸(塩)、第一鉄塩等の還元性金属(塩)、アミン類等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

これら重合開始剤の使用量は、通常0.001～2モル%、好ましくは0.01～0.1モル%である。これら重合開始剤の使用量が0.001モル%未満の場合には、未反応の単量体が多くなり、従って、得られる吸水性樹脂や吸水剤中の残存単量体量が増加するので好ましくない。一方、これら重合開始剤の使用量が2モル%を超える場合には、得られる吸水性樹脂や吸水剤中の水可溶成分量が増加するので好ましくない場合がある。

また、反応系に放射線、電子線、紫外線等の活性エネルギー線を照射することにより重合反応の開始を行ってもよいし、さらに、上記重合開始剤を併用してもよい。尚、上記重合反応における反応温度は、特に限定されるものではないが、15～130℃の範囲が好ましく、20～120℃の範囲内がより好ましい。また、反応時間や重合圧力も特に限定されるものではなく、単量体や重合開始剤の種類、反応温度等に応じて適宜設定すればよい。

前記吸水性樹脂としては、架橋剤を使用しない自己架橋型のものであってもよいが、一分子中に、2個以上の重合性不飽和基や、2個以上の反応性基を有する架橋剤(吸水性樹脂の内部架橋剤)を共重合又は反応させたものがさらに好ましい。

これら内部架橋剤の具体例としては、例えば、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチルロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンアクリレートメタクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレー

ト、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ（メタ）アリロキシアルカン、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ポリエチレンイミン、グリシジル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。これら内部架橋剤は、単独で用いてもよく、適宜 2 種類以上を混合して用いてもよい。また、これら内部架橋剤は、反応系に一括添加してもよく、分割添加してもよい。少なくとも 1 種または 2 種類以上の内部架橋剤を使用する場合には、最終的に得られる吸水性樹脂や吸水剤の吸収特性等を考慮して、2 個以上の重合性不飽和基を有する化合物を重合時に必須に用いることが好ましい。

これら内部架橋剤の使用量は、前記単量体に対して、0.001～2 モル%の範囲内であることが好ましく、0.005～0.5 モル%の範囲内とすることがより好ましく、0.01～0.2 モル%の範囲内とすることがさらに好ましい。上記内部架橋剤の使用量が 0.001 モル%よりも少ない場合、並びに、2 モル%よりも多い場合には、十分な吸収特性が得られないおそれがある。

上記内部架橋剤を用いて架橋構造を重合体内部に導入する場合には、上記内部架橋剤を、上記単量体の重合前あるいは重合途中、あるいは重合後、または中和後に反応系に添加するようにすればよい。

尚、上記重合に際しては、反応系に、でん粉・セルロース、澱粉・セルロースの誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）、ポリアクリル酸（塩）架橋体等の親水性高分子 0～50 重量%（対単量体）や、その他 0～10 重量%の、炭酸（水素）塩、二酸化炭素、アゾ化合物、不活性有機溶媒等の各種発泡剤；澱；各種界面活性剤；キレート剤；次亜リン酸（塩）等の連鎖移動剤などを添加してもよい。

【0015】

上記架橋重合体が水溶液重合で得られたものでゲル状である場合、すなわち含水ゲル状架橋重合体である場合、該架橋重合体は、必要に応じて乾燥し、乾燥の前および／または後で通常粉碎されて吸水性樹脂とする。また、乾燥は通常 80℃～250℃、好ましくは 100℃～220℃、より好ましくは 120℃～200℃の温度範囲で行われる。乾燥時間は、重合体の表面積、含水率、および乾燥機の種類に依存し、目的とする含水率になるよう選択される。

本発明に用いることのできる吸水性樹脂の中和率〔全体の酸基における中和した酸基（塩）のモル%：中和率＝（中和した酸基（塩））／（未中和の酸基＋中和した酸基（塩））〕は特に限定されないが、本発明の効果を十分に発揮させるためには、好ましくは 30～90 モル%、より好ましくは 50～80 モル%、さらに好ましくは 60～75 モル%である。

本発明に用いることのできる吸水性樹脂の含水率（吸水性樹脂中に含まれる水分量で規定／180℃で 3 時間の乾燥減量で測定）は特に限定されないが、得られる吸水剤の物性面から、好ましくは含水率は 0.1～50 重量%、より好ましくは 0.2～30 重量%、さらに好ましくは 0.3～15 重量%、特に好ましくは 0.5～10 重量%の粉末状態である。

なお、吸水性樹脂の含水率をゼロにすることは困難であるため、少量の水（例えば、0.5～10 重量%）を吸水性樹脂に含み粉末として扱える場合、この少量の水を含んだ吸水性樹脂をも本明細書では吸水性樹脂と称する。

また、市販の吸水性樹脂（または吸水剤）やオムツ中の吸水性樹脂（または吸水剤）の場合、例えば乾燥することで、含水率を 10 重量%以下、好ましくは 5±2 重量%に調整して、本明細書において規定される物性を測定すればよい。含水率を調整するための乾燥条件としては、吸水性樹脂（または吸水剤）の分解や変性が生じない条件ならば特に限定されないが、好ましくは減圧乾燥が良い。

また本発明の製造方法に用いることのできる吸水性樹脂としては、粒子状のものを挙げることができる。吸水性樹脂の粒子は重合反応により得られた乾燥粉碎前のゲル状の重量平

均粒径が $1000\mu\text{m}$ を超えるようなものも使用できるが、通常、乾燥・粉碎・分級をすることにより目的に応じた粉末粒径に調整される。

このようにして得られた吸水性樹脂の粒子形状は、粒子状として、球状、破碎状、不定形状等特に限定されるものではないが、粉碎工程を経て得られた不定形破碎状のものが好ましく使用できる。

さらに、その嵩比重（JIS K-3362で規定）は、本発明の効果を十分に発揮させるためには、好ましくは $0.40\sim 0.80\text{g/ml}$ の範囲内、より好ましくは $0.50\sim 0.75\text{g/ml}$ の範囲内、さらに好ましくは $0.60\sim 0.73\text{g/ml}$ の範囲内である。

上記の方法により得られた吸水性樹脂は、通常、無加圧下での生理食塩水に対する飽和吸収倍率が $10\sim 100\text{g/g}$ 程度を有し、この吸収倍率などの物性は目的に応じて適宜調整される。

【0016】

〔吸水性樹脂の表面改質〕

本発明で用いることができる吸水剤は、吸水性樹脂をさらに、表面架橋（二次架橋）されたものである。

表面架橋を行うための架橋剤（表面架橋剤）としては、種々のものがあり、特に限定されないが、得られる吸水性樹脂の物性向上などの観点から、多価アルコール化合物、エポキシ化合物、多価アミン化合物またはそのハロエポキシ化合物との縮合物、オキサゾリン化合物、モノ、ジ、またはポリオキサゾリジノン化合物、多価金属塩、アルキレンカーボネート化合物などが好ましい。

本発明で用いることができる表面架橋剤としては、特に限定されないが、例えば、米国特許6228930号、同6071976号、同6254990号などに例示されている表面架橋剤を用いることができる。例えば、モノ、ジ、トリ、テトラまたはポリエチレングリコール、モノプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2, 3, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1, 4-ジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノールなどの多価アルコール化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテルやグリシドールなどのエポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン、ポリアミドポリアミン等の多価アミン化合物；エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、 α -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；上記多価アミン化合物と上記ハロエポキシ化合物との縮合物；2-オキサゾリジノンなどのオキサゾリジノン化合物；エチレンカーボネートなどのアルキレンカーボネート化合物等が挙げられ、これらの1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。本発明の効果を十分に発揮するためには、これらの表面架橋剤の中で多価アルコールを必須に用いることが好ましい。多価アルコールとしては、炭素数2～10のものが好ましく、炭素数3～8のものがより好ましい。

表面架橋剤の使用量は、用いる化合物やそれらの組み合わせ等にもよるが、吸水性樹脂に対して、 $0.001\sim 10$ 重量%の範囲内が好ましく、 $0.01\sim 5$ 重量%の範囲内がより好ましい。

本発明において表面架橋を行う場合には、水を用いることが好ましい。この際、使用される水の量は、使用する吸水性樹脂の含水率にもよるが、吸水性樹脂に対して $0.5\sim 20$ 重量%の範囲内が好ましく、より好ましくは $0.5\sim 10$ 重量%の範囲内である。また、水以外に親水性有機溶媒を用いてもよい。

上記の親水性溶媒としては、具体的には、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、 n -プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、 n -ブチルアルコール、イソブチルアルコール、 t -ブチルアルコール等の低級アルコール類；アセトン等のケトン類；ジオキサン、テトラヒドロフラン、アルコキシポリエチレングリコール等のエーテル類；N

、N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等が挙げられる。親水性有機溶媒を用いる場合、その使用量は、吸水性樹脂に対して0～10重量%の範囲内が好ましく、より好ましくは0～5重量%の範囲内、さらに好ましくは0～3重量%の範囲内である。

【0017】

本発明において表面架橋を行う場合には、水及び／または親水性有機溶媒と表面架橋剤とを予め混合した後、次いで、その水溶液を吸水性樹脂に噴霧あるいは滴下混合する方法が好ましく、噴霧する方法がより好ましい。噴霧される液滴の大きさは、平均粒子径で0.1～300 μm の範囲内が好ましく、0.1～200 μm の範囲がより好ましい。水及び／または親水性有機溶媒と表面架橋剤とを混合する場合には、本発明の効果を妨げない範囲で、水不溶性微粒子粉体や界面活性剤を共存させてもよい。

表面架橋剤を混合後の吸水性樹脂は加熱処理されることが好ましい。加熱温度（熱媒温度または材料温度）は、好ましくは100～250℃の範囲内、より好ましくは150～250℃の範囲内であり、加熱時間は、1分～2時間の範囲内が好ましい。加熱温度と加熱時間の組み合わせの好適例としては、180℃で0.1～1.5時間、200℃で0.1～1時間である。

以上のようにして、表面架橋処理を行って得られた吸水剤は、本発明の効果を十分に発揮するために特定の粒度に調整されることが好ましい。

粒度の調整は、表面処理前であっても、表面処理後であっても構わない。本発明に使用する吸水剤を、特定の粒度を有したものにすることで、実際の使用（例えば、紙おむつなどの尿のゲル化剤）における本発明の効果は、優れることが判った。

特定の粒度に調整することによる前記効果の発現の機構については明らかではないが、吸水性樹脂（または吸水剤）のゲル粒子の表面状態が影響していると考えられる。表面処理が施された吸水性樹脂粒子が膨潤すると、そのゲル粒子の表面はひび割れた状態になる。粒子径の違いは、該ひび割れ状態（ひび割れの大きさ）が異なり、ゲル粒子間の引っ掛かり等による摩擦抵抗の上昇が生じ、結果として粒子の嵩高さ、即ちゲル層の体積が異なる。熱伝導は、このゲル層の体積に依存すると考えられる。粒子径が細かすぎる場合、膨潤したゲル粒子の表面は、ひび割れによるゲル粒子同士の引っ掛かりが小さく、ゲル層の体積が小さくなる。即ち、保温指標が高くなり、ゲル層の保温性は低下する。粒子径が大きすぎる場合、膨潤したゲル粒子の表面は、ひび割れによるゲル粒子同士の引っ掛かりが大きく、ゲル層の体積が大きくなる。即ち、保温指標が低くなり、保温性が高まると考えられる。尚、上記記述は推測されるものであり、その正否は本発明の権利に関係ない。

かかる吸水性樹脂（または吸水剤）の粒度としては、全体の粒度に対して、粒子径の850～600 μm が10重量%以上、40重量%未満、600～300 μm が60重量%以上、150 μm 未満が3重量%以下が好ましい。粒子径の850～600 μm が10重量%未満や、600～300 μm が60重量%未満、150 μm 未満が3重量%以上の粒度の場合は、保温指標が高くなる為、本発明には適当でない。また、850～600 μm が40重量%以上の場合は、体液（尿や血液等）の吸収速度が著しく低下する虞があり、適当でない。

また、粒度分布の対数標準偏差（ $\sigma\%$ ）は0.250～0.400の範囲であることが好ましく、0.270～0.380の範囲がより好ましい。上記の粒度分布の対数標準偏差（ $\sigma\%$ ）は、必要により造粒などで調整してもよい。粒度分布の対数標準偏差（ $\sigma\%$ ）が0.250よりも小さい場合は、保温性を高める（保温指標を低くする）反面、製造コストが著しく上昇するため、適当ではない。また、粒度分布の対数標準偏差（ $\sigma\%$ ）が0.400を超える場合は、著しく保温指標を高めてしまい、本発明には適当でない。

【0018】

本発明で用いることができる吸水性樹脂（または吸水剤）は、0.90重量%塩化ナトリウム水溶液に対する無加圧下吸収倍率が20 g/g以上、34 g/g以下であることが好ましく、より好ましくは20 g/g以上、32 g/g以下、さらに好ましくは20 g/g以上、30 g/g以下である。0.90重量%塩化ナトリウム水溶液に対する無加圧下吸

収倍率が 20 g/g よりも小さいと、吸水性樹脂を製造する場合に多くの架橋剤を有する必要があり、製造コストがかかるばかりでなく、吸水性樹脂の吸収量が不十分であることにより、おむつ等の吸収体において、液の戻り量が増えるなど、ベタツキ感が生じる為、好ましくない。また、 0.90 重量% 塩化ナトリウム水溶液に対する無加圧下吸収倍率が 34 g/g よりも大きいと、吸水性樹脂が吸液により膨潤したゲル粒子のゲル強度が低下する為、体圧などの圧力下におけるゲル粒子の変形が生じ、吸水性樹脂のゲル層体積が低下し、結果として本発明の効果である吸収体の保温性が十分に発揮できないばかりでなく、吸収体からの漏れを生じるおそれがある。

本発明で用いることができる吸水性樹脂（または吸水剤）は、 0.90 重量% 塩化ナトリウム水溶液に対する 2.0 kPa での加圧下吸収倍率が 20 g/g 以上、 30 g/g 未満であることが好ましく、より好ましくは 20 g/g 以上、 27 g/g 未満である。おむつ等吸収体の使用環境は、体圧などの圧力が常に掛かっており、 0.90 重量% 塩化ナトリウム水溶液に対する 2.0 kPa での加圧下吸収倍率が 20 g/g よりも小さい場合、吸水性樹脂の加圧下における吸収量が不十分であり、吸収体からの体液（尿や血液など）の漏れ及び/またはベタツキ感を生じるおそれがあり好ましくない。また、 0.90 重量% 塩化ナトリウム水溶液に対する 2.0 kPa での加圧下吸収倍率を 30 g/g 以上に高める為には、吸水性樹脂の改良を必要とし、製造コストの上昇を招くが、おむつ使用時にそれに見合った効果は得られない為、 0.90 重量% 塩化ナトリウム水溶液に対する 2.0 kPa での加圧下吸収倍率を 30 g/g 以上にする必要は無い。

本発明で用いることができる吸水性樹脂（または吸水剤）は、 0.69 重量% 塩化ナトリウム水溶液の流れ誘導性（SFC）値が $0 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ 以上、 $20 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ 未満であることが好ましく、さらに好ましくは、 $0 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ 以上、 $10 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ 未満である。ゲル層内の体液（尿や血液など）の液通過性は、吸収体に含まれる吸水性樹脂（または吸水剤）の性能を効率的に発揮させる要素の一つではあるが、実際に吸収体では、パルプ等の親水性繊維が存在する場合が多い。この親水性繊維が持つ液の拡散性によって十分に吸水性樹脂（または吸水剤）の性能は発揮されるものである。また、 0.69 重量% 塩化ナトリウム水溶液の流れ誘導性（SFC）値が $20 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ 以上と高い場合、体液（尿や血液など）の通液性が高く、体液は吸収体が吸収する前に全体に広がりやすい傾向にあり、体液が吸収体から漏れるおそれがある。吸収体を装着している本人にとって、漏れなどの不快感を与えてしまい、本発明には適当でない。

本発明で用いることができる吸水性樹脂（または吸水剤）は、 $0 \sim 3.0$ の保温指標を有することが好ましく、より好ましくは $0 \sim 2.7$ 、さらに好ましくは、 $0 \sim 2.5$ である。保温指標が 3.0 より大きいと十分な保温性が得られず、本発明の目的である装着している本人の負担を低減させて、かつ吸収性能に優れた吸収体の提供にそぐわない。

【0019】

本発明の効果を最大限に発揮させるためには、 0.90 重量% 塩化ナトリウム水溶液に対する無加圧下吸収倍率が 34 g/g 以下、 0.90 重量% 塩化ナトリウム水溶液に対する 2.0 kPa での加圧下吸収倍率が 30 g/g 未満、 0.69 重量% 塩化ナトリウム水溶液の流れ誘導性（SFC）値が $20 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ 未満、かつ、保温指標が 3.0 以下である特定性能の吸水剤を用いることが特に好ましい。また、該吸水剤には必要により、上記物性の範囲を逸脱しないように、水不溶性無機微粒子、その他、キレート剤、消臭剤、カチオン性高分子等を添加することができる。添加量としては、 $0.0001 \sim 10$ 重量%、より好ましくは、 $0.0001 \sim 5$ 重量%（対吸水剤）である。 0.0001 重量% よりも少ない場合は、添加した効果が現れない。また、 10 重量% よりも多い場合は、製造コストの上昇を招くばかりでなく、吸水剤の性能低下を引き起こす為、適当でない。

【0020】

(2) 吸収体

本発明にかかる吸水剤は、吸水性樹脂を主成分とし、その形状は通常、粉末である。かか

る粉末状の吸水剤を任意の他の吸収材料とともに成形することで吸収体を得られる。吸収体の形状は特に限定されないが、好ましくは、シート状、筒状、フィルム状、繊維状に加工され、特に好ましくはシート状（別称ウェッブ状）に加工されることで吸収体とされる。また、吸水性樹脂（または吸水剤）がシート状で得られる場合、そのまま吸収体としても良い。

本発明にかかる吸収体は、本発明の効果を発揮するために、不飽和単量体成分を重合して得られる架橋構造を有する吸水性樹脂（または吸水剤）を主成分とし、および親水性繊維を含んでなる吸収体である。

本発明で用いることができる親水性繊維は、特に限定されないが、例えば、粉碎された木材パルプ、その他、コットンリントーや架橋セルロース繊維、レーヨン、綿、羊毛、アセテート、ビニロン等を例示でき、好ましくはそれらをエアレイドしたものである。

かかる吸収体は、前述した本発明にかかる吸水性樹脂（または吸水剤）と親水性繊維を用いて製造される、本発明にかかる吸水性樹脂と親水性繊維とを含む吸収体でもよいし、不飽和単量体成分を重合して得られる架橋構造を有する吸水性樹脂、および親水性繊維を用いて製造される、不飽和単量体成分を重合して得られる架橋構造を有する吸水性樹脂を主成分とし、および親水性繊維を含んでなる吸収体でもよい。

本発明にかかる吸収体が吸水性樹脂（または吸水剤）と親水性繊維とを含む吸収体である場合、吸水性樹脂と親水性繊維との合計重量に対する吸水性樹脂の含有量（コア濃度）が 20 ~ 100 % 重量% の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは 25 ~ 90 重量% の範囲、より好ましくは 30 ~ 80 重量% の範囲である。コア濃度が 20 重量% 未満の場合、吸水性樹脂の使用量が少なく、例えば、オムツ全体への保温性の付与が十分に行われない場合があり、好ましくない。

本発明にかかる吸収体を吸水性樹脂（または吸水剤）と親水性繊維とから製造する場合、その製造方法は特に限定されないが、例えば、吸水性樹脂と親水性繊維とを、上述のコア濃度となる割合でミキサー等の混合機を用いて乾式混合し、得られた混合物を例えば空気抄造などによってウェッブ状に成形した後、必要により圧縮成形して製造する方法が挙げられる。かかる吸収体は、密度 0.001 ~ 0.50 g / c c、坪量 0.01 ~ 0.20 g / c m² の範囲に圧縮成形されることが好ましい。

本発明にかかる吸収体が、不飽和単量体成分を重合して得られる架橋構造を有する吸水性樹脂（または吸水剤）、および親水性繊維を用いて製造される。

本発明にかかる吸収体が、酸基および／またはその塩と架橋構造を有する吸水性樹脂、および親水性繊維を用いて製造される場合、その製造方法は特に限定されないが、例えば、吸水性樹脂（または吸水剤）と親水性繊維とを、上述のコア濃度となる割合でミキサー等の混合機を用いて乾式混合する方法や、かかる方法によって乾式混合したものに、水、水性液や、各種有機溶剤などを噴霧もしくは滴下混合させる方法などが挙げられる。

【0021】

(3) 吸収性物品

本発明にかかる吸収性物品は、上記した本発明の吸収体、液透過性を有する表面シート、液不透過性を有する背面シートを備える。

本発明にかかる吸収性物品の製造方法は、特に限定されないが、例えば、吸収体を液透過性を有する基材（表面シート）と液不透過性を有する基材（背面シート）でサンドイッチして、必要に応じて、弾性部材、拡散層、粘着テープ等を装備することで、吸収性物品、例えば、大人用紙オムツや生理用ナプキンとすればよい。

本発明にかかる吸水性樹脂（または吸水剤）や吸収体は、吸収性物品に保温性を付与でき、長時間にわたり、優れた保温性と吸収特性を示すものである。このような吸収性物品としては、具体的には、近年成長の著しい大人用紙オムツをはじめ、子供用オムツや生理用ナプキン、いわゆる失禁パッド等の衛生材料等が挙げられ、それらに特に限定されるものではないが、吸収性物品の中に存在する吸水性樹脂や吸収体が非常に優れた保温性を有し、かつ、戻り量も少なく、ドライ感が著しいことにより、装着している本人の負担を大きく低減することができる。

【実施例】

【0022】

以下に本発明の実施例と比較例を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、吸水性樹脂、吸水剤、吸収性物品の諸性能は以下の方法で測定した。また実施例において、吸水性樹脂、吸水剤、吸収性物品は、特に指定がない限り、 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、RH 50%の条件下で使用した。

含水率

吸水性樹脂（または吸水剤）において、水分が占める割合を表す。固形分との関係は、以下の様になる。

【0023】

含水率（重量%）= $100 - \text{固形分（重量%）}$

含水率の測定方法は、以下の様に行った。

【0024】

底面の直径が約 5 cm のアルミカップ（重量 W_0 ）に、1 g の吸水性樹脂粉末ないしその含水物を量り取り（重量 W_1 ）、 180°C の無風乾燥機中において 3 時間静置し、乾燥させる。乾燥後のアルミカップ + 吸水性樹脂の重量（ W_2 ）を測定し、以下の式より、含水率を求めた。

【0025】

含水率（重量%）= $(1 - (W_2 - W_0) / W_1) \times 100$

可溶分（水可溶成分）量

250 ml 容量の蓋付きプラスチック容器に 0.90 重量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）の 184.3 g を測り取り、その水溶液中に吸水性樹脂（または吸水剤）1.00 g を加え 16 時間攪拌することにより樹脂中の可溶分を抽出した。この抽出液を濾紙を用いて濾過することにより得られた濾液の 50.0 g を測り取り測定溶液とした。

【0026】

はじめに生理食塩水だけを、まず、0.1 N の水酸化ナトリウム水溶液で pH 10 まで滴定を行い、その後、0.1 N の塩酸で pH 2.7 まで滴定して空滴定量（[b NaOH] ml、[b HCl] ml）を得た。

【0027】

同様の滴定操作を測定溶液についても行うことにより滴定量（[NaOH] ml、[HCl] ml）を求めた。

【0028】

例えば既知量のアクリル酸とそのナトリウム塩からなる吸水性樹脂の場合、そのモノマーの平均分子量と上記操作により得られた滴定量をもとに、吸水性樹脂中の可溶分量を以下の計算式により算出することができる。未知量の場合は滴定により求めた中和率を用いてモノマーの平均分子量を算出する。

【0029】

可溶分（重量%）= $0.1 * (\text{平均分子量}) * 184.3 * 100 * ([\text{HCl}] - [\text{b HCl}]) / 1000 / 1.0 / 50.0$

0.90 重量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）に対する無加圧下吸収倍率（CRC）

吸水性樹脂（または吸水剤）0.20 g を不織布製の袋（60 mm × 85 mm）に均一に入れ、 $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ に調温した 0.90 重量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）中に浸漬した。30 分後に袋を引き上げ、遠心分離機を用いて 250 G にて 3 分間水切りを行った後、袋の重量 W_1 (g) を測定した。同様の操作を吸水性樹脂（または吸水剤）を用いないで行い、その時の重量 W_0 (g) を測定した。 W_1 および W_0 から、次式に従って、無加圧下吸収倍率（g/g）を算出した。

【0030】

$0.90 \text{ 重量\%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）に対する無加圧下吸収倍率（g/g）} = \{ (\text{重量 } W_1 \text{ (g)} - \text{重量 } W_0 \text{ (g)}) / \text{吸水性樹脂（または吸水剤）の重量（g）} \}$

g) }-1

0.90重量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）に対する2.0kPaでの加圧下吸収倍率（AAP0.3psi）

目開き38 μ mのステンレス製金網を円筒断面の一辺（底）に溶着させた内径60mmのプラスチック製支持円筒の底の金網上に、吸水性樹脂（または吸水剤）0.90gを均一に散布し、その上に外径が60mmよりわずかに小さく支持円筒との壁面に隙間が生じずかつ上下の動きは妨げられないピストン（cover plate）を載置し、支持円筒と吸水性樹脂（または吸水剤）とピストンの重量 W_3 （g）を測定した。このピストン上に、吸水性樹脂（または吸水剤）に対して、ピストンを含め2.0kPaの荷重を均一に加えることができるように調整された荷重を載置し、測定装置一式を完成させた。直径150mmのペトリ皿の内側に直径90mm、厚さ5mmのガラスフィルターを置き、25 \pm 2 $^{\circ}$ Cに調温した0.90重量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）をガラスフィルターの上部面と同レベルになるように加えた。その上に直径9cmの濾紙（トーヨー濾紙株式会社製、No. 2）を1枚載せて表面が全て濡れるようにし、かつ過剰の液を除いた。

【0031】

上記測定装置一式を上記湿った濾紙上にのせ、液を荷重下で吸収させた。液面がガラスフィルターの上部から低下したら液を追加し、液面レベルを一定に保った。60分後に測定装置一式を持ち上げ、荷重を取り除いた重量 W_4 （g）（支持円筒と膨潤した吸水性樹脂（または吸水剤）とピストンの重量）を再測定した。そして、これら重量 W_3 、 W_4 から、次式に従って、0.90重量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）に対する2.0kPaでの加圧下吸収倍率（g/g）を算出した。

【0032】

0.90重量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）に対する2.0kPaでの加圧下吸収倍率（g/g）＝（重量 W_4 （g）－重量 W_3 （g））／吸水性樹脂（または吸水剤）の重量（g）

重量平均粒子径（D50）および対数標準偏差（ $\sigma\zeta$ ）

吸水性樹脂ないし吸水剤を、850 μ m、710 μ m、600 μ m、500 μ m、425 μ m、300 μ m、212 μ m、150 μ m、106 μ m、75 μ m、45 μ mなどのJIS標準ふるいで篩い分けし、残留百分率を対数確率紙にプロットした。これにより、重量平均粒子径（D50）を読み取った。また、対数標準偏差（ $\sigma\zeta$ ）は下記の式で表され、 $\sigma\zeta$ の値が小さいほど粒度分布が狭いことを意味する。

$$\sigma\zeta = 0.5 \times \ln(X_2/X_1)$$

（ X_1 は $R=84.1\%$ 、 X_2 は 15.9% の時のそれぞれの粒径）

篩い分けは吸水性樹脂ないし吸水剤の10.00gを、目開き850 μ m、710 μ m、600 μ m、500 μ m、425 μ m、300 μ m、212 μ m、150 μ m、106 μ m、75 μ m、45 μ mなどのJIS標準ふるい（The IIDA TESTING SIEVE：内径80mm）に仕込み、ロータップ型ふるい振盪機（株式会社飯田製作所製、ES-65型ふるい振盪機）により5分間分級した。なお、重量平均粒子径（D50）とは、米国特許5051259号公報などにあるように一定目開きの標準ふるいで粒子全体の50重量%に対応する標準ふるいの粒子径のことである。

0.69重量%塩化ナトリウム水溶液の流れ誘導性（Saline Flow Conductivity：SFC）

特表平9-510889（p. 82「F. 試験方法 1. 塩水流れ誘導性（SFC）試験」）に記載の方法に従い、測定した。

吸水性樹脂の保温指標

室温24 \pm 1 $^{\circ}$ Cにおける室内で、底面の直径が約5cm、高さ約2cmを有するアルミカップに、2.0gの吸水性樹脂（または吸水剤）を量り取り、続いて50 $^{\circ}$ Cに加温した0.90重量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）20mlを素早く注ぎ込み、ゲル層が均一になるように2分間膨潤させる。この時、ゲル層の高さは、約1cmとなる。

膨潤後、前もって用意していた3℃の氷水浴(2400ml)中に、速やかに、好ましくは、3秒以内に移し、同時にサーモグラフィー(Avio社製 Neo Thermo)により膨潤した該ゲル層の上部表面における中心部分の表面温度の記録を開始した。この記録は、冷却開始後20分間に渡り連続的に行った。この時、アルミカップは、アルミカップの底より少なくともゲル層と同じ高さ(約1cm)以上アルミカップの高さまで氷水浴中に浸漬しなくてはならない。

冷却開始後20分間のゲル層表面温度を観察後、冷却開始時点を0分とし、記録終了の20分まで記録したゲル層表面温度を、X軸を時間、Y軸を温度としたグラフに1分間隔でプロットする。冷却開始後5分から10分の間における、ゲル表面温度の1分間毎の温度変化量(5分-6分、6分-7分、7分-8分、8分-9分、9分-10分における、それぞれの温度変化量)を算出し、その絶対値の最高値を保温指標とする。

【0033】

モニターテスト

健全な成人10名に、70重量%コア濃度を有するおむつを装着させ、37℃に加温した0.90重量%塩化ナトリウム水溶液(生理食塩水)150mlをシリンジを用いて注入し、注入してから15分、30分経過した時点での冷感を5段階で評価し、その平均値で評価した。

- 1:不快である
- 2:やや不快である
- 3:何も感じない
- 4:やや快適である
- 5:快適である

(参考例1)・・・吸水性樹脂(a)の製造/中和重合

シグマ型羽根を2本有する内容積10リットルのジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーに蓋を付けて形成した反応器中で、68モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液6600g(単量体濃度37.7重量%)にポリエチレングリコールジアクリレート($n=9$)5.98gを溶解させて反応液とした。次にこの反応液を窒素ガス雰囲気下で、20分間脱気した。続いて、反応液に10重量%過硫酸ナトリウム水溶液35.8gおよび1重量%L-アスコルビン酸水溶液1.49gを攪拌しながら添加したところ、およそ20秒後に重合が開始した。そして、生成したゲルを粉碎しながら、20~95℃で重合を行い、重合が開始して42分後に含水ゲル状架橋重合体を取り出した。得られた含水ゲル状架橋重合体は、その径が約5mm以下に細分化されていた。この細分化された含水ゲル状架橋重合体を20メッシュ(目開き850 μ m)の金網上に広げ、180℃で40分間熱風乾燥した。次いで、ロールミルを用いて粉碎し、さらに目開き850 μ m、150 μ mのJIS標準篩で分級調合することで、重量平均粒径450 μ mでかつ850~600 μ mの粒子径を有する樹脂の割合が、28重量%、150 μ m未満の粒子径を有する樹脂の割合が2重量%、対数標準偏差(σ)が0.364、含水率6重量%である不定形破碎状の吸水性樹脂(a)を得た。

得られた吸水性樹脂(a)の物性を測定したところ、CRC=42.6(g/g)、可溶分量は12.5重量%であった。

(参考例2)・・・吸水性樹脂(b)の製造/中和重合

参考例1のモノマー濃度を40重量%、中和率を75モル%、架橋剤をトリメチロールプロパントリアクリレート3.97gとする以外は、参考例1と同様の操作で、重量平均粒径450 μ mでかつ850~600 μ mの粒子径を有する樹脂の割合が、28重量%、150 μ m未満の粒子径を有する樹脂の割合が2重量%、対数標準偏差(σ)が0.364、含水率6重量%である不定形破碎状の吸水性樹脂(b)を得た。

吸水性樹脂(b)の物性を測定したところ、CRC=37.6(g/g)、可溶分量は12.3重量%であった。

【0034】

【実施例1】

参考例1で得られた、吸水性樹脂(a) 500gを5Lレーディゲミキサー(M5R型レーディゲ社製)に入れ、該レーディゲミキサーの主軸(鋤状羽根)を330rpmで回転させながら、グリセリン/水/イソプロピルアルコール=0.75/3/0.75重量%混合溶液22.5gをスプレーにより噴霧しながら投入し1分間混合した。

その後攪拌を停止し、得られた混合物を速やかに取り出した。

次に、得られた該混合物を、オイルバスにより容器を210℃に加熱された5Lモルタルミキサー(西日本試験機製作所製)に投入し、該混合物に均一に熱が加わるように攪拌混合した。約20分後、該モルタルミキサーより該混合物を取り出し、その全量を850 μ mのJIS標準篩を通過させ、表面処理された吸水性樹脂(A)を得た。

得られた吸水性樹脂(A) 480gを再び5Lレーディゲミキサー(M5R型レーディゲ社製)に入れ、該レーディゲミキサーの主軸(鋤状羽根)を330rpmで回転させながら、水9.6gをスプレーにより噴霧しながら投入し1分間混合することにより、吸水性樹脂含水物を得た。

得られた上記吸水性樹脂含水物を、密閉容器に移し、60℃無風乾燥機中で1時間、加熱・硬化(吸水性樹脂内部へ添加した水分を吸収させる)を行った。1時間後、乾燥機から該吸水性樹脂含水物を取り出し、その全量を850 μ mのJIS標準篩を通過させ、吸水剤(1)を得た。

得られた吸水剤(1)のCRC、AAP0.3psi、重量平均粒子径(D-50)、粒度分布の対数標準偏差、SFC値、保温指標を測定し、結果を表1に示した。

〔実施例2〕

実施例1で得られた吸水剤(1)に、Aerosil200(Aerosil社製)を0.30重量%添加することで、吸水剤(2)を得た。得られた吸水剤(2)を実施例1と同様に評価し、結果を表1にまとめた。

〔実施例3〕

参考例2で得られた、吸水性樹脂(b) 500gを5Lレーディゲミキサー(M5R型レーディゲ社製)に入れ、該レーディゲミキサーの主軸(鋤状羽根)を330rpmで回転させながら、グリセリン/水=0.75/1.5重量%混合溶液11.25gをスプレーにより噴霧しながら投入し1分間混合した。その後攪拌を停止し、得られた混合物を速やかに取り出した。

次に、得られた混合物を、オイルバスにより容器を205℃に加熱された5Lモルタルミキサー(西日本試験機製作所製)に投入し、該混合物に均一に熱が加わるように攪拌混合した。約40分後、該モルタルミキサーより混合物を取り出し、その全量を850 μ mのJIS標準篩を通過させ、表面処理された吸水性樹脂(B)を得た。

得られた吸水性樹脂(B) 480gを再び5Lレーディゲミキサー(M5R型レーディゲ社製)に入れ、該レーディゲミキサーの主軸(鋤状羽根)を330rpmで回転させながら、水9.6gをスプレーにより噴霧しながら投入し1分間混合することにより、吸水性樹脂含水物を得た。

得られた吸水性樹脂含水物を、密閉容器に移し、60℃無風乾燥機中で1時間、加熱・硬化(吸水性樹脂内部へ添加した水分を吸収させる)を行った。1時間後、乾燥機から該吸水性樹脂含水物を取り出し、その全量を850 μ mのJIS標準篩を通過させ、吸水性樹脂含水粉体を得た。

得られた吸水性樹脂含水粉体に、Aerosil200(Aerosil社製)を0.30重量%添加することで、吸水剤(3)を得た。

得られた吸水剤(3)を実施例1と同様に評価し、結果を表1にまとめた。

〔比較例1〕

実施例1において、参考例1で得られた吸水性樹脂(a)に表面処理、Aerosil添加を施さず、比較吸水剤(4)とし、実施例1と同様に評価し、結果を表1に示した。

〔比較例2〕

実施例1で得られた吸水剤(1)を、さらにJIS標準篩で300/150 μ mに分級することで、比較吸水剤(5)とし、実施例1と同様に評価し、結果を表1に示した。

〔比較例 3〕

参考例 1 で得られた、吸水性樹脂 (a) 500 g を 5 L レーディゲミキサー (M5 R 型レーディゲ社製) に入れ、該レーディゲミキサーの主軸 (鋤状羽根) を 330 rpm で回転させながら、1, 4-ブタンジオール/プロピレングリコール/水 = 0.3/0.5/3.0 重量% 混合溶液 28.0 g をスプレーにより噴霧しながら投入し 1 分間混合した。

その後攪拌を停止し、得られた混合物を速やかに取り出した。

次に、得られた該混合物を、オイルバスにより容器を 200℃ に加熱された 5 L モルタルミキサー (西日本試験機製作所製) に投入し、該混合物に均一に熱が加わるように攪拌混合した。約 40 分後、該モルタルミキサーより該混合物を取り出し、その全量を 850 μ m の J I S 標準篩を通過させ、表面処理された吸水性樹脂 (C) を得た。

得られた吸水性樹脂 (C) 480 g を再び 5 L レーディゲミキサー (M5 R 型レーディゲ社製) に入れ、該レーディゲミキサーの主軸 (鋤状羽根) を 330 rpm で高速回転させながら、水 9.6 g をスプレーにより噴霧しながら投入し 1 分間混合することにより、吸水性樹脂含水物を得た。

得られた吸水性樹脂含水物を、密閉容器に移し、60℃ 無風乾燥機中で 1 時間、加熱・硬化 (吸水性樹脂内部へ添加した水分を吸収させる) を行った。1 時間後、乾燥機から該吸水性樹脂含水物を取り出し、その全量を 850 μ m の J I S 標準篩を通過させ、比較吸水剤 (6) を得た。

得られた比較吸水剤 (6) を実施例 1 と同様に評価し、結果を表 1 に示した。

〔比較例 4〕

シグマ型羽根を 2 本有する内容積 10 リットルのジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーに蓋を付けて形成した反応器中に、アクリル酸 720 g、トリメチロールプロパントリアクリレート 1.18 g (0.04 モル%) を溶解させて反応液とした。次にこの反応液を窒素ガス雰囲気下で、20 分間脱気した。続いて、反応液に 10 重量% 2, 2'-アゾビス (2-アジノプロパン) 二塩酸塩水溶液 21.6 g、1 重量% L-アスコルビン酸水溶液 18.0 g、および 3.5 重量% 過酸化水溶液 20.6 g を攪拌しながら添加して重合を開始させた。重合開始と同時に攪拌を停止し、反応液の温度が最高温度に達した後、反応液の温度を 55℃ 以上に保ちながら、3 時間熟成させた。反応終了後、ブレードを回転させることにより、生成したゲルを粉碎し、含水ゲル状架橋重合体を得た。

次に、ブレードを回転させて、上記含水ゲル状架橋重合体をさらに解砕しながら約 50℃ に保ち、中和剤としての 40 重量% 水酸化ナトリウム水溶液 700 g を 40 分間かけて滴下、混合した。その後、ブレードを停止し、50℃ で 80 分間保持した後、上記重合体に脱イオン水 400 g を添加、混合し、24 時間室温で保持して中和を完結させた (中和率 70 モル%)。

続いて、上記の中和された含水ゲル状架橋重合体を 20 メッシュ (目開き 850 μ m) の金網上に広げ、160℃ で 40 分間熱風乾燥した。次いで、ロールミルを用いて粉碎し、さらに目開き 850 μ m の J I S 標準篩で分級することで、重量平均粒径 405 μ m かつ 850 ~ 600 μ m の粒子径を有する樹脂の割合が 20 重量%、150 μ m 未満の粒子径を有する樹脂の割合が 12 重量%、対数標準偏差 (σ) が 0.520、含水率 6 重量% である不定形破碎状の吸水性樹脂 (c) を得た。

得られた吸水性樹脂 (c) の物性を測定したところ、CRC = 38.1 (g/g)、可溶分量は 9.8 重量% であった。

続いて、得られた、吸水性樹脂 (c) 500 g を 5 L レーディゲミキサー (M5 R 型レーディゲ社製) に入れ、該レーディゲミキサーの主軸 (鋤状羽根) を 330 rpm で高速回転させながら、1, 3-ジオキソラン-2-オン/水/エタノール = 0.2/1.0/2.0 重量% 混合溶液 16.0 g をスプレーにより噴霧しながら投入し 1 分間混合した。

その後攪拌を停止し、得られた混合物を速やかに取り出した。

次に、得られた該混合物を、オイルバスにより容器を 180℃ に加熱された 5 L モルタルミキサー (西日本試験機製作所製) に投入し、該混合物に均一に熱が加わるように攪拌混合した。約 60 分後、該モルタルミキサーより該混合物を取り出し、その全量を 850 μ m

mのJ I S標準篩を通過させ、比較吸水剤（7）を得た。

得られた比較吸水剤（7）を実施例1と同様に評価し、結果を表1に示した。

【0035】

〔実施例4〕

実施例1で得られた吸水剤（1）70重量部と、木材粉碎パルプ30重量部とを、ミキサーを用いて乾式混合した。次いで、得られた混合物を、400メッシュ（目の大きさ $38\mu\text{m}$ ）に形成されたワイヤスクリーン上にバッチ型空気抄造装置を用いて空気抄造することにより、 $130\text{mm}\times 400\text{mm}$ の大きさのウェブに成形した。さらに、このウェブを圧力 196.14kPa で5秒間プレスすることにより、坪量が約 $0.05\text{g}/\text{cm}^2$ の吸収体を得た。

【0036】

続いて、液不透過性のポリプロピレンからなる、いわゆる背面シート（液不透過性シート）、上記吸収体、および、液透過性のポリプロピレンからなる不織布の表面シート（液透過性シート）を、両面テープを用いてこの順に互いに貼着することにより、吸収性物品（つまり、大人用の紙オムツのパッドタイプ）（1）を得た。この吸収性物品（1）の重量は50gであった。

【0037】

得られた吸収性物品（1）についてモニターテストを行い、結果を表2にまとめた。

〔実施例5〕

実施例4で用いた吸水性樹脂（1）を、実施例2で得られた吸水性樹脂（2）に変更することにより、吸収性物品（2）を得た。

【0038】

得られた吸収性物品（2）についてモニターテストを行い、結果を表2にまとめた。

〔比較例3～6〕

実施例4で用いた吸水性樹脂（1）を、比較例1～4で得られた比較吸水剤（4）～（7）に変更することにより、比較用吸収性物品（1）～（4）を得た。

【0039】

得られた比較用吸収性物品（1）～（4）についてモニターテストを行い、結果を表2にまとめた。

【0040】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
	吸水剤(1)	吸水剤(2)	吸水剤(3)	比較吸水剤 (4)	比較吸水剤 (5)	比較吸水剤 (6)	比較吸水剤 (7)
CRC(g/g)	31	31	31	38	31	34	31
AAPO. 3(g/g)	27	25	25	20	25	32	25
D-50(μ m)	500	535	484	450	200	471	435
$\sigma \zeta$	0.324	0.360	0.333	0.364	0.134	0.340	0.51
SFC ^{*)}	6.4	3.5	3.5	0	0	10.0	15.0
保温指標	2.9	2.7	2.2	3.3	4.0	3.2	3.6

^{*)} ($\times 10^{-7}$ cm³ sec/g)

【表 2】

モニター評価	実施例 4	実施例 5	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
	吸収性物品 (1)	吸収性物品 (2)	比較用 吸収性物品 (1)	比較用 吸収性物品 (2)	比較用 吸収性物品 (3)	比較用 吸収性物品 (4)
	4. 0	4. 2	1. 0	1. 5	3. 0	2. 4

評価レベル

- 1:不快である
- 2:やや不快である
- 3:何も感しない
- 4:やや快適である
- 5:快適である

【産業上の利用可能性】

【 0 0 4 2 】

本発明により得られた吸水性樹脂は、おむつなどの吸水体に使用された場合、優れた保温性を示し、かつ吸収性能にも優れるため、従来 of 吸収体に比べて、非常に優れた吸水体を提供することができるという効果を奏する。さらに本発明により得られた吸水性樹脂が使用された吸収性物品は、優れた保温性、吸収性能を有することから、消費者の吸収性物品に対する不快感を低減できるという効果を奏する。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】吸収体を装着している本人の不快感は、吸収性能だけでなく、経時的に吸収体の温度が下がり冷たく感じることから生じる。この不快感を低減する為に、吸収体が体液を吸収した後にも、体温に近い温度をより長く維持する、即ち、優れた保温性を有するとともに吸収性能にも優れた吸水性樹脂、吸収体、吸収性物品、および吸水性樹脂の製造方法を提供することにある。

【解決手段】おむつ等の吸収体の保温性を高める為には、本発明における吸水性樹脂の保温指標を 3.0 以下にする必要があることを見出し、この条件を達成する為には、特定の要件を満たす必要があることを見出した。

各要件を満たすことによって、保温指標 0 ～ 3.0 以下が達成でき、優れた保温性を有するとともに吸収性能にも優れた吸水性樹脂、吸収体、吸収性物品を提供することができる。

。

【選択図】なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 4 1 5 1 1 7
受付番号	5 0 3 0 2 0 5 2 8 1 1
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 1 2 月 1 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 15 年 12 月 12 日
-------	-------------------

特願 2 0 0 3 - 4 1 5 1 1 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 6 2 8]

1 . 変更年月日

2 0 0 0 年 1 2 月 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

氏 名

株式会社日本触媒